

8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72531

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 5/18	CFG		C08J 5/18	CFG
B29C 55/12			B29C 55/12	
C08K 3/20	KKR		C08K 3/20	KKR
3/36	KKT		3/36	KKT
7/18	KLC		7/18	KLC
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全15頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-167606	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月24日	(72) 発明者	筑木 稔博 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平8-163144	(72) 発明者	佃 明光 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平8(1996) 6月24日	(72) 発明者	堀内 光弘 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミド／芳香族ポリイミドフィルム及び磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、走行性が良好であり、電磁変換特性に優れた磁気記録媒体が得られるフィルムを提供する。

【解決手段】 平均一次粒径が5 nm～200 nmの粒子を含有する芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムにおいて、該フィルムの少なくとも一面において1 mm²あたりの総突起密度をN1、高さ40 nm以上の突起密度をN2とした時、
 $N1/N2 \geq 20$
 $N1 \geq 1 \times 10^4$ 個/mm²
 であり、該粒子の単一粒子指数が0.25以上を満足する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】平均一次粒径が 5 nm～200 nm の粒子を含有する芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、該フィルムの少なくとも一面において 1 mm² あたりの総突起密度を N 1、高さ 40 nm 以上の突起密度を N 2 とした時、

$$N 1 / N 2 \geq 2 0$$

$$N 1 \geq 1 \times 1 0^4 \text{ 個} / \text{mm}^2$$

であり、該粒子の単一粒子指数が 0. 25 以上であることを特徴とする芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 2】該フィルムの少なくとも一面において総突起密度が 10³ 個/mm² 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 3】該フィルムの少なくとも一面において高さが 5 nm 以上、40 nm 未満の突起密度が 10⁶ 個/mm² 以上、10⁸ 個/mm² 以下であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 4】高さが 40 nm 以上の突起密度が 5 × 10⁵ 個/mm² 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 5】該粒子が、表面処理された粒子であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 6】無機粒子を単一粒子指数が 0. 25 以上の状態で含有する芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、該無機粒子は、粒子表面の活性基に反応しうる官能基と不活性な有機構造単位とを有する有機金属化合物を反応させて得られた粒子であることを特徴とする芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 7】該粒子表面の 50 % 以上の活性基が該有機金属化合物と反応していることを特徴とする請求項 6 に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 8】有機金属化合物が、有機珪素化合物及び／または有機チタン化合物であることを特徴とする請求項 6 あるいは 7 に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 9】該粒子が湿式法で生成されたシリカ、ジルコニア、酸化アンチモンから選ばれた少なくとも 1 種以上の粒子であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 10】該フィルムの少なくとも一面において観察される粒子の粒度分布曲線が 2 以上のピークを有するか粒子が平均一次粒径の異なる 2 種以上の粒子群からな

ることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 11】フィルムを形成する高分子がパラ配向性芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 12】フィルムを形成する高分子が構造単位中に塩素を含有しないことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 13】請求項 1～12 のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも一面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

【請求項 14】磁性層が金属薄膜型磁性層であることを特徴とする請求項 13 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 15】フィルム厚みが 6. 5 μm 以下、テープ幅が 2. 2 mm～15 mm であって、記録密度が 8 キロバイト/mm² 以上、記録容量が 1 GB 以上であるテープ状媒体であることを特徴とする請求項 13 あるいは 14 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に磁気記録媒体に好適に用いることができる芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミドフィルムは、その優れた特性を活かし種々な用途で活用が検討されている。特にパラ配向系の芳香族ポリアミドは剛性、強度等の機械特性が他のポリマーより優れているためフィルムの薄物化に有利であり、プリンタリボン、磁気テープ、フレキシブルプリント配線板、コンデンサー等の用途が考えられている。

【0003】従来、磁気記録媒体としては、ポリエステルフィルムに酸化物塗布型磁性層やメタル塗布型磁性層、金属薄膜型磁性層を設けてなる磁気記録媒体が知られている（例えば特開昭 61-26933 号公報、特開昭 60-66319 号公報など）が、電磁変換特性を高くするためには磁気記録媒体の平滑性が重要であるが、あまりに平滑すぎるとヘッドとの摩擦により走行不良となったり磁性層が損傷を受けるため適度に粗れていることが必要である。つまり、かかる用途では表面性を改良することが特に重要である。例えば芳香族ポリアミドを用いた磁気記録媒体用フィルムとして無機粒子を添加することにより表面性を改良した例として、特開昭 60-127523 号公報、特開昭 60-201914 号公報、特開昭 62-119024 号公報、特開昭 63-268640 号公報などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、磁気記録媒体は小型化、記録時間の長時間化の要請により、特にコンピュータの外部メモリとして使用するため、薄膜でかつ耐久性に優れ、高容量の記録に耐えうる磁気記録媒体の要求が強くなってきている。

【0005】しかしながら、とりわけコンピュータ用外部メモリの用途においては極めて高い記録密度と高い信頼性が求められており、その表面の制御も極めて高度に制御される必要が生じてきた。

【0006】一般に芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミドは溶液重合、溶液製膜により製造されるがその重合・製膜工程中においては、水分や無機イオン性物質の存在やpHの変化、粘度の変化など周辺環境が激変する。粒子の分散性はその粒子近傍に形成される電氣的二重層による静電氣的力と分子間力とのバランスによって支配されるが、前記にあげた無機粒子を添加する方法においては、その環境変化に耐えられず無機粒子の分散性は不良となり、工程の中で大きな凝集粒子を生じたりして、フィルムの表面性は不均一かつ表面性状的欠点を有するものとなる。この傾向は特に多くの粒子を用いたときに顕著に現れ、かかるフィルムによる製品は電磁変換特性に劣り、また耐久性も不十分なものであった。

【0007】また、表面修飾の例として前記特開昭60-201914号公報においては無機粒子を疎水化して用いているが、一般に微粒子（粒子径が小さく比表面積が大きい）は凝集性が高く、特に粒子表面を疎水化すると表面自由エネルギーが増大しその傾向が大きくなるため、たとえ該粒子を低粘度の分散媒に加え、超音波分散をかけても多くの凝集粒子が存在することとなり、フィルム表面の突起は極めて不均一なものにならざるを得ない。

【0008】また、塗布層形成の例として前記特開昭63-268640号公報のように芳香族ポリアミドフィルム上に水性高分子と粗面化物質からなる層を形成するような場合、フィルムの製法上の制約は受けにくい、該基材フィルムは一般に延伸性に乏しいため塗布層は精密制御が必要であり、また、工程増となるので経済的に

極めて不利である。

【0009】本発明はかかる問題点を解決し、芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドの優れた耐熱性、高剛性を活かし、かつ粒子突起の分散性を規定することにより極めて高度に制御された表面性を実現でき、走行性、出力特性等が飛躍的に改善され、特に高密度磁気記録媒体に好適に用いることができる芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は平均一次粒径が5nm～200nmの粒子を含有する芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、該フィルムの少なくとも一面において1mm²あたりの総突起密度をN1、高さ40nm以上の突起密度をN2とした時、

$$N1/N2 \geq 20$$

$$N1 \geq 10^4 \text{ 個/mm}^2$$

であり、該粒子の単一粒子指数が0.25以上であることを特徴とする芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムを本旨とするものである。

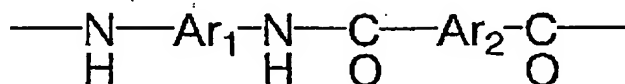
【0011】また、本発明は、無機粒子を単一粒子指数が0.25以上の状態で含有する芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、該無機粒子は、粒子表面の活性基に反応しうる官能基と不活性な有機構造単位とを有する有機金属化合物を反応させて得られた粒子であることを特徴とする芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムを本旨とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の芳香族ポリアミドとは、次の一般式（I）および／または一般式（II）で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものが好ましく、70モル%以上からなるものがより好ましい。

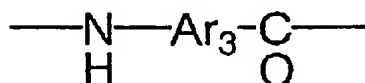
【0013】一般式（I）

【化1】



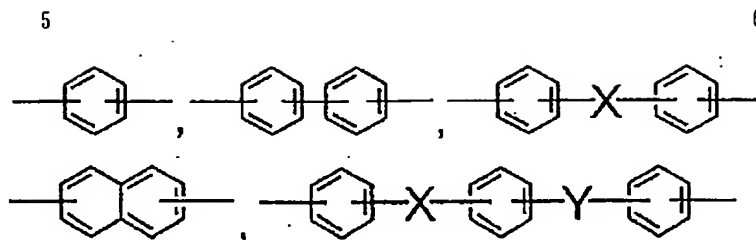
一般式（II）

【化2】



ここで、Ar1、Ar2、Ar3は例えば、

【化3】



などが挙げられ、X、Yは

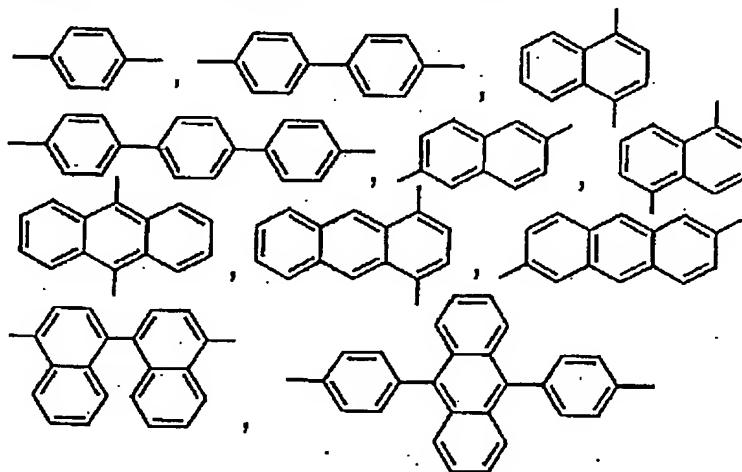
—O—, —CH₂—, —CO—, —SO₂—, —S—,
—C(CH₃)₂—

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、C1～C3のアルキル基（特にメチル基）、C1～C3のアルコキシ基、アリール基、チオアリール基、オキシアリール基、トリアルキルシリル基などの置換基で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。特性面からは上記の芳香環がパラ位で結合されたものが、全芳香環の50

%以上、好ましくは75%以上を占める重合体（パラ配向性芳香族ポリアミドと言う）が、フィルムの剛性が高く耐熱性も良好となるため好ましい。また芳香環上の水素原子の一部が上記の置換基、好ましくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上であると耐湿性が向上し、吸湿による寸法変化、剛性低下などの特性が改善されるために好ましい。このパラ配向性を有する芳香核としては次式に例示できる。

【0014】

【化4】

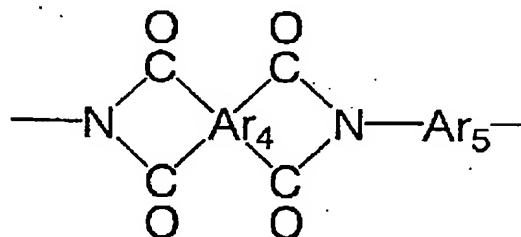


本発明の芳香族ポリアミドは、一般式（I）および／または一般式（II）で表される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは70モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0015】本発明における芳香族ポリアミドとは、重合体の繰り返し単位の中に芳香環とイミド環を1つ以上含むものであり、一般式（III）および／または一般式（IV）で示される繰り返し単位を50モル%以上をしめる重合体であり、より好ましくは70モル%以上である。

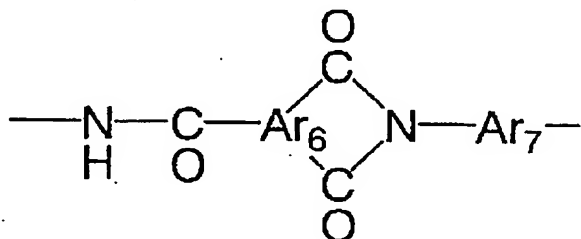
【0016】一般式（III）

【化5】



一般式（IV）

【化6】

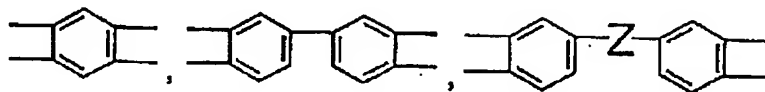


ここでAr4、Ar6は少なくとも1個の芳香環を含み、イミド環を形成する2つのカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このAr4は、芳香族テトラカルボン酸あるいはこの無水物に由来する。

代表例としては次の様なものが挙げられる。

【0017】

【化7】

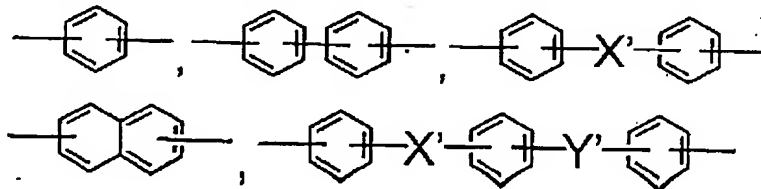


ここでZは

-O-, -CH₂-, -CO-, -SO₂-, -S-,
-C(CH₃)₂-

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。

10 【0018】また、Ar6は無水カルボン酸あるいはこのハライドに由来する。Ar5、Ar7は例えば【化8】



などが挙げられ、X'、Y'は

-O-, -CH₂-, -CO-, -SO₂-, -S-,
-C(CH₃)₂-

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、C1～C3のアルキル基（特にメチル基）、C1～C3のアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0019】本発明の芳香族ポリイミドは、一般式（I I I）および／または一般式（I V）で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0020】本発明の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムは好ましく磁性金属層、電気素子や金属配線などを形成して金属との複合素材として好ましく採用することができるが、加工時あるいは使用時において高温下にさらされるような場合、ハロゲン化合物の発生によって機能の阻害が懸念される時にはその繰り返し構造単位中の芳香核に結合した水素原子に対するハロゲン元素の比率を1/3以下、好ましくは1/6以下、特に好ましくはハロゲン元素を含有しないものとするのが好ましい。

【0021】また、本発明の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドフィルムはフィルム中に粒子を含有している。粒子の種類としては、SiO₂、TiO₂、Sb₂O₃、ZrO₂等の金属化合物やその他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミ

ド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリエステル粒子、アクリル系樹脂、テフロン粒子などの有機高分子などがあるが、耐熱性の点から無機粒子の方がより好ましく、特にSiO₂、Sb₂O₃、ZrO₂から選ばれる少なくとも一種（特にSiO₂）の粒子であることが分散性に優れた粒子を得やすく、また、容易に処理の可能であるため好ましい。更に本発明のフィルムに含有される粒子の平均一次粒径の下限は5nm以上、好ましくは7nm以上、上限は200nm以下、好ましくは100nm以下、より好ましくは70nm以下、特に好ましくは50nm以下である。5nmより小さいと突起の形成が不十分、つまり易滑性が不十分であり、走行時の摩擦が大きくなって走行不良となったりテープ表面にキズが入りやすいからである。また、200nmより大きいとテープ表面とヘッドとの間の隙間が大きくなり、記録密度が上げにくい上、特に金属薄膜型磁性層形成時において十分な電磁変換特性が得られないからである。

【0022】また、本発明のフィルムに含まれる粒子は、好ましくはその表面に処理が施されている。ここで言う処理とは処理物が被処理物と化学的な結合を有するようになされていることを指す。このような場合粒子表面及び被処理物は互いに活性基を、また被処理物は例えばアルキル基、アルキレン鎖、アリール基、アリーレン鎖等の不活性（つまり活性基と反応し難い）単位を有しており、処理することでエステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合などの化学結合が形成され被処理物が固着される。粒子表面に反応しうる活性基とは例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、チオール基、グリシジル基等やこれらの例えばシリルエーテル、シリル化物、エステル化物、アセタール化物、ハロ

30

40

50

ゲン化物、金属塩等が挙げられるが、本発明で用いる粒子は好ましく水系媒体中で合成されるため余りに活性な基は溶媒と反応してロスが大きく不適当である。

【0023】また、本発明のフィルムに含まれる粒子の単一粒子指数は0.25以上である。更に好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上、特に好ましくは0.5以上である。この単一粒子指数は大きい方が好ましく上限は特に設けないが通常は0.99以下である。本発明は後述するような方法を用い粒子の単一分散性を大きく改良したものであり、かかる範囲とすることで、極めて均一性の高い表面と粗大突起のような表面性状的欠点の解消がはかれるので走行性や電磁変換特性などの特性が極めて良好になるのである。

【0024】また、本発明のフィルムに含有される粒子の含有量の下限は0.01wt%以上が好ましく、より好ましくは、0.05wt%以上である。また上限は10重量%以下が好ましく、より好ましくは5wt%以下である。0.01wt%より少ないと突起の形成が不十分でフィルムの走行性が不良となり易く、10wt%以上であっても添加量に見合う効果は得られず、また、粗大突起を生じやすく電磁変換特性が不良となり易いからである。本発明は粒子の単一分散性に優れているので高含有量としてもフィルムの易滑性と平滑性の確保が可能である。粒子の含有量はフィルムを構成する高分子体は溶かすが、粒子は溶かさな溶媒中にフィルムを溶解し、遠心分離にて粒子成分を取り出す方法や、無機粒子の場合にはフィルムを灰化し残さ成分を求める方法などが挙げられる。

【0025】また、本発明のフィルムに含有される粒子の含有量の下限は0.01wt%以上が好ましく、より好ましくは、0.05wt%以上である。また上限は10wt%以下が好ましく、より好ましくは5wt%以下である。0.01wt%より少ないと突起の形成が不十分でフィルムの走行性が不良となり易く、10wt%を越える場合でも添加量に見合う効果は得られず、また、

$$N1/N2 \geq 20$$

$$N1 \geq 10^4 \text{ 個/mm}^2$$

であることを充たすものである。まず、式1について説明する。本発明のフィルムは $N1/N2$ が20以上である。好ましくは50以上、更に好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。 $N1/N2$ が20未満の場合、磁気記録媒体としたときに突起の高さの不均一性が大きいと、削れなどの耐久性や電磁変換特性に劣るものとなる。上限は特にないが工学的に見て若干の粗大粒子は存在するものなので通常5000程度である。通常微粒子はその表面エネルギーの大きさから凝集をしやすい。凝集粒子が多いほど総二次粒子数は減るので、総突起数は少なく、また、必要以上に大きな突起が生成しやすい。本発明は粒子の単一分散性を飛躍的に改善したもので、高さの高い突起に比し、高さの低い突起

粗大突起を生じやすく電磁変換特性が不良となり易いからである。もちろん2種以上の粒子が使用されていても良い。本発明は粒子の単一分散性に優れているので高含有量としてもフィルムの易滑性と平滑性の確保が可能である。特に、良好な電磁変換特性と走行性の実現のために粒子の粒度分布曲線が2以上のピークを有するか粒子が平均一次粒径の異なる2種以上の粒子群を用いることが有効である。一般にスペーシングロスの低減には小さい粒径の粒子を用いることが有効であるが、余りに小さいと走行性が悪くなるため、大粒径の粒子を添加することで電磁変換特性を犠牲にすることなく走行性の改善に作用するためであり、特に本発明は粒子の分散性に優れたものであるため極めて有効である。また、この時、小粒径のものが大粒径のものに比し、多く存在させることが好ましい。粒子の含有量や分布を求める方法はフィルムを構成する高分子体は溶かすが、粒子は溶かさな溶媒中にフィルムを溶解し（積層フィルムの場合は表層部分のみ削りだしたりする。）、遠心分離にて粒子成分を取り出す方法や、無機粒子の場合にはフィルムを灰化し残さ成分を求める方法などで求めることができ、粒度分布は該溶液から光散乱や屈折率差を利用するなど定法にて求めたり、表層ポリマーをプラズマ等でエッチングして、イメージアナライザーを接続した顕微鏡を用いたりして求めることができる。

【0026】また、粒子形状としては均一な突起を形成させるため、球状粒子を用いることが好ましく、また粒径の均一なものを使用することが好ましい。例えば粒径分布の相対標準偏差 σ （標準偏差/平均粒径で定義される）が0.3以下、好ましくは0.15以下であると均一な突起を得やすく走行性、耐久性、電磁変換特性に好影響を与える。

【0027】本発明のフィルム表面に形成された突起は、その少なくとも一面において 1mm^2 あたりの総突起密度を $N1$ 、高さ40nm以上の突起密度を $N2$ とした時、

$$(式1)$$

$$(式2)$$

を多数存在させることに成功したのである。

【0028】次に式2について、本発明のフィルムは少なくとも一面に形成される総突起密度 $N1$ は 1×10^4 個/ mm^2 以上、好ましくは 1×10^5 個/ mm^2 以上である。上限は特に規定しないが、 1×10^6 個/ mm^2 以下であることが好ましい。 1×10^4 個/ mm^2 未満では突起数の不足、つまり表面性の改善が不十分であり発明の効果が十分に得られない場合が多く、また、 1×10^6 個/ mm^2 を越えても耐久性の改善にはさほど寄与しない上、いたずらにスペーシングロスを増加し電磁変換特性改善に不利であるからである。

【0029】また、好ましくは突起高さが5nm以上、40nm未満の突起密度が 1×10^5 個/ mm^2 以上、

好ましくは 5×10^5 個/mm² 以上であり、上限としては 1×10^6 個/mm² 以下であることが好ましい。かかる範囲の突起を 1×10^5 個/mm² 以上とすることでより電磁変換特性、耐久性、走行性の極めて良好な磁気記録媒体を得ることができる。

【0030】また、好ましくは高さが40 nm以上の突起密度が 5×10^5 個/mm² 以下、好ましくは 5×10^4 個/mm² 以下、より好ましくは 2×10^4 個/mm² 以下である。 5×10^5 個/mm² を越える突起が多数存在した場合、走行中ヘッドとの摩擦によって削れが発生し、耐久性に悪影響が認められたり、電磁変換特性に好ましくない影響を及ぼすからである。下限は特に設けないが、少量程度のかかる突起は走行性に好ましい影響を与えるため粒子の種類、性状にもよるが、 5×10^3 個/mm² ~ 5×10^4 個/mm² 程度である。

【0031】また、フィルムの表面粗さとしてはR_pで2~500 nm、好ましくは3~300 nm、R_aで0.1~100 nm、好ましくは0.2~50 nm、R_zで2~500 nm、好ましくは3~400 nmであるように好ましく設計される。なお、各パラメータの定義は例えば奈良治郎著「表面粗さ測定法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

【0032】また、本発明の芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドには、フィルムの物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされているもよい。

【0033】更に本発明のフィルムは、20℃、相対湿度60%における少なくとも一方向の引張りヤング率E₂₀が、

$$E_{20} \geq 7.84 \text{ GPa}$$

であることが好ましい。より好ましくは $E_{20} \geq 8.82 \text{ GPa}$ 、更に好ましくは $E_{20} \geq 9.8 \text{ GPa}$ である。一般にヤング率は分子構造と製膜時の延伸性により支配され、先述のパラ配向性芳香族ポリアミドを用いるのが好ましいが、通常上限は35 GPa程度であり、これ以上の値のフィルムはもろかったりあるいは裂けやすいものとなって、工業的価値は低い。本発明の磁気記録媒体は磁気記録媒体の薄型化の要請に応じて薄膜で使用されることが多いので、E₂₀が7.84 GPa以上であればテープ走行中、あるいはストップ/スタート時にかかるテンションに耐えることができる。一方、ヤング率がこれより低いとテープの伸びが起り記録再生性が低下する。また、基材フィルムが高いヤング率(7.84 GPa)を持つことにより磁性層形成、バックコート層形成工程など磁気記録媒体形成時にかかるテンションにも耐えることが出来、加工上も有利である。

【0034】また、本発明の磁気記録媒体は、該基材フィルムの20℃における少なくとも一方向の引張りヤング率E₂₀が、

$$E_{20} \geq 7.84 \text{ GPa}$$

であれば、長手方向にテンシライズまたは幅方向にテンシライズされても差し支えない。テンシライズの度合いは特に限定されないが、伸度、引き裂き抵抗 lực等の特性を考慮に入れると、長手方向の引張りヤング率EMDと幅方向の引張りヤング率ETDが、 $0.4 \leq \text{EMD}/\text{ETD} \leq 2.2$ 、好ましくは、 $0.5 \leq \text{EMD}/\text{ETD} \leq 0.9$ の範囲であるのが実用的である。

【0035】本発明は、上記基材フィルム上の片面に磁性層を設けた磁気記録媒体である。記録方式としては任意であり、水平磁気記録、垂直磁気記録、光磁気記録など公知の記録方式をとることができる。

【0036】磁性層を形成する方法は、強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし、基材フィルム上に塗布する湿式法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式法があり、特に限定されるものではないが、本発明は高度に制御された表面性を有しているもので、塗布型のものに比べ遥かに薄く、ベースフィルムの表面形態が磁性層の表面形態に反映されやすい金属薄膜型磁性層においてその効果を顕著に発揮できる。

【0037】この金属薄膜型の磁性層としてはCo、Fe、Niなどの金属の単体または合金やこれら単体または合金とCr、Mo、W、V、Nb、Ti、Rh、Ru等との合金及びこれら金属あるいは合金の酸化物が例示でき、必要に応じ同種あるいは異種の磁性層を積層することもできる。また、これら磁性層の上には保護層あるいは潤滑層を好ましく形成することもできる。

【0038】また、本発明のフィルムはもちろん単層フィルムでも用いられるが、積層フィルムであっても良い。積層フィルムとする時は、最外層の一層が本発明で好ましく規定する単一粒子指数を有する粒子を含有していると良好な表面性を実現でき、磁気記録媒体とするときには磁性層を設ける面を構成する層が本発明で規定される単一粒子指数を有する粒子を含有していることが好ましい。そして、本発明においては好ましく積層フィルムとして用い、本発明になる面の反対側の面においては好ましく単一粒子指数が小さくなるようにしたり、粒子の含有量を多くしたりする。かかる構成とすることで電磁変換特性、磁性層の耐久性に優れたものとできる。また、各層を構成する成分は同じ種類であっても異なるものであっても良い。また、本発明の単一粒子指数を充たす粒子を含有する層以外の層を構成する少なくとも一層にも粒子を含有していてもよく、粒子の種類、粒子の平均一次粒径、含有量は本発明のフィルムに望ましく用いられるものを使用することが望ましい。また、内層部に用いる粒子の径が積層された本発明のフィルム中の粒子の径よりも大きいと、基材フィルム表面に適度のうねりを持たせる事ができテープ走行性がより一層良好となるので望ましく、ヘッドに対向する面に含有される粒子よりも反対面に含有される粒子の粒径及び/または含有量

を大きくすることが走行性の点から見て好ましい。また、本発明の単一粒子指数を充たす粒子を含有する層において、平均一次粒径を d 、該層の厚みを t とした時、 d/t が $1/10$ 以上好ましくは $1/5$ 以上であり、 10 以下好ましくは 5 以下より好ましくは 2 以下である時、形成される突起の高さの均一性が非常に高まって、本発明の特徴をより一層強調した走行性と電磁変換特性により優れた磁気記録媒体に好適なフィルムとすることができる。なお、積層構成については断面写真における粒子の深さ方向における分布あるいは断面の X 線マイクロアナライザー分析、二次イオン質量分析法、あるいはエッチングしながら ESCA あるいは赤外線分光法等を用いたり、極めて薄層の場合には前記の方法の他表面写真を参酌し求めることができる。

【0039】本発明のフィルムの厚みは好ましくは $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるが、特に磁気記録媒体用には厚みが $6.5 \mu\text{m}$ 以下、幅が $2.2 \sim 15 \text{mm}$ であって磁気記録媒体としたときの記録密度が 8 キロバイト/mm^2 以上（非圧縮時）であるテープ状磁気記録媒体としたときに、本発明の単一粒子指数を規制することによる効果を一層効果的に利用した態様とできる。磁気テープの高容量化は支持体を薄くし長尺化する方法とトラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化による単位面積あたりの記録容量を向上させる方法があり、これらは共用されることが多いが、記録密度の上昇は単位面積当たりの磁化量及び出力特性を向上させる必要があり、そのため従来より平滑でありながら易滑性を確保することが必要であり、本発明のフィルムは高度に表面性が制御されたものである。この要求にまさに応えたものと言える。記録密度としては好ましくは 8 キロバイト/mm^2 、より好ましくは 15 キロバイト/mm^2 、更に好ましくは 25 キロバイト/mm^2 以上、特に好ましくは 34 キロバイト/mm^2 以上である。上限は特に無いが最終的に磁性層を構成する成分により規制される。また、フィルム厚みとしては好ましく $4.5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以下である。下限はフィルムのヤング率と走行系の設計等にかかり、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度である。薄膜化は好ましくパラ配向性芳香族ポリアミドとすれば達成できる。そして、上記高容量化対策の結果全体としての記憶容量としても 1 GB 以上、好ましくは 8 GB 以上、更に好ましくは 16 GB 以上、特に好ましくは 32 GB 以上とできる。全体の記憶容量は筐体サイズにもよるが上限は $300 \sim 1000 \text{ GB}$ 程度である。

【0040】本発明のフィルムの 200°C 、 10 分間での熱収縮率は 5% 以下が好ましく、より好ましくは 2% 以下であると温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので望ましい。

【0041】本発明のフィルムの伸度は 10% 以上、より好ましくは 20% 以上、更に好ましくは 30% 以上で

あるとテープが適度な柔軟性を持つので望ましい。

【0042】本発明のフィルムの吸湿率は、 5% 以下、より好ましくは 3% 以下、更に好ましくは 2% 以下であると温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので望ましい。

【0043】これらの特性は、積層された場合には積層フィルムについても満足することが好ましい。

【0044】次に本発明の製造方法を説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。

【0045】まず芳香族ポリアミドであるが、芳香族ポリアミドを得る方法には例えば低温溶液重合法、界面重合法、イソシアネートとカルボン酸を反応させる方法、脱水触媒を用い直接縮重合させる方法などがあるが、低温溶液重合法が高重合度のポリマーが得やすいため適している。すなわち、酸クロリドとジアミンから、 N -メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で重合する。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機の中和剤が使用される。

【0046】これらのポリマ溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

【0047】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度（ポリマ 0.5 g を硫酸中で 100 ml の溶液として 30°C で測定した値）は、 0.5 以上であることが好ましい。製膜原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃度は $2 \sim 40 \text{ wt}\%$ 程度が好ましい。

【0048】一方、芳香族ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液は次のようにして得られる。即ち、ポリアミド酸は N -メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で、テトラカルボン酸二水物と芳香族ジアミンを反応させて調製することができる。また芳香族ポリイミドは前記のポリアミド酸を含有する溶液を加熱したり、ピリジンなどのイミド化剤を添加してポリイミドの粉末を得、これを再度溶媒に溶解したりして調製できる。また、これら操作を製膜工程で行って、直接に芳香族ポリイミドフィルムとしても良い。製膜原液中のポリマ濃度は $5 \sim 40 \text{ wt}\%$ 程度が好ましい。

【0049】次に粒子の調製・添加法であるが、先述の通り微粒子は一旦乾燥など行って界面が接触すると再分離させることが極めて困難であるため、粒子の生成は湿式法を好ましく採用する。例えば無機粒子であれば、金属アルコキシドや金属塩化物を水系媒体中加水分解したり、酸化還元反応を利用して析出させたりするような方法があり、有機粒子であれば、乳化重合法の適用が現実的である。一般的に有機粒子は無機粒子に比し表面電荷が小さく分散性の点で不利であるため無機粒子が好ましく用いられる。

【0050】また、本発明に用いる粒子とりわけ無機粒子は外界のイオン環境に影響を受けやすいため粒子表面には処理を好ましく施す。一般的な無機粒子の分散性を改良するための処理としては分散剤を添加する、有機物質や無機イオンを表面に吸着させる等の方法があるが本発明で指摘したように本系においてはpHや組成の変化の問題があり、十分な効果を得ることが困難であった。本発明においては化学的表面处理すなわち粒子と化学的に反応する処理物質を使用する。ここで言う処理物質としては粒子と結合性を有しかつ粒子表面に不活性な有機構造単位を形成できる物質、例えばエチルトリエトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、2-フェニルエチルトリエトキシシラン等のアルキルあるいはアリール基置換体の他、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ変成体、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル変成体やその他グリシジル基や硫黄含有基等の官能基変成を受けたオルガノシリケート、オルガノチタネート、オルガノアルミネートなどの(有機金属)アルコキシレートが挙げられる。通常無機粒子は水系媒体(水を主成分とし、必要により水溶性の有機溶媒(アルコールなど)が混合された溶媒)中合成されるため処理剤としてジメチルジクロロシランのような有機金属塩化物は不適である。また、工程的には不利であるが水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、グリシジル基などの活性基の結合した不活性有機構造単位(アルコール、アミン、エーテル、カルボン酸など)を有する有機化合物を高温高压下に直接縮合せしめたりしても良い。こうした処理剤は無機粒子の分散媒に添加して加熱処理等行うことで反応せしめる。処理剤としては不活性な有機構造単位が大きい方が好ましいが、同時に表面の置換率(粒子表面上の置換可能な官能基(例えばシラノール基)数に対する置換された官能基の割合)が高いことが重要であり、50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは75%以上の官能基に対し置換されていることが好ましい。この置換率はフィルムから粒子を分離し、分離した粒子と該粒子に適当な処理を行って処理剤に由来する基を除いたものを例えば赤外分光法で比較したり、あるいはリ

チウムアルミニウムハイドライドと反応させて発生する水素量を比較することで求めることができる。次に、処理された粒子の分散媒を所望の溶媒に置換して本発明に用いる粒子の分散体を得る。置換には先述したN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極性溶媒を用いると沸点が水やアルコールより高いので蒸留や他の物質との共沸を利用し置換できる。溶媒は重合時に用いる溶媒と同じものであることが好ましい。この工程では溶媒組成比の変化があるため凝集がおこらぬよう注意深く行うことが重要である。かかる方法で得られた粒子分散体は表面処理された粒子が高度に分散されたものであるが、必要があれば使用前に超音波分散、高压分散などを用い更に分散性を改善しても構わない。

【0051】次に粒子の添加方法であるが、重合用溶媒または希釈用溶媒として使用する方法や、製膜原液を調製した後に直接添加する方法などがあるが、粘度変化が小さいことから予め重合用溶媒に添加して用いることが好ましい。また、重合後中和剤等が添加されるときは局部的に急激な粘度変化、組成変化を生じることがあるため、添加剤を分割して添加したり、希釈したり、増粘剤を用いたりすることが好ましい。また、一旦重合したポリマーを再沈、洗浄し、次いで粒子含有溶媒中に徐々にポリマーを溶かし込んだり、該再沈ポリマーを溶媒に再溶解後粒子含有溶媒に添加する方法も好ましく採用することができる。

【0052】上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがありいずれの方法で製膜されても差し支えないが、ここでは乾湿式法を例にとりて説明する。

【0053】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。乾燥条件は室温~220℃、60分以内の範囲であり、好ましくは室温~200℃の範囲である。乾燥温度が220℃を越えると大きな突起が生じやすく、本発明の範囲を超えることがある。乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて上記の湿式法と同様の湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれ、さらに延伸、乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

【0054】以上のように形成されるフィルムはその製膜工程中で、好ましく延伸が行なわれるが、延伸倍率は面倍率で0.8~8.0(面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。1以下はリラックスを意味する。)の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1.1~5.0である。また延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷する事が有効

であり、5 0℃/秒以下の速度で冷却する事が有効である。

【0 0 5 5】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであつてもよいが、例えば 2 層の場合には、それぞれ異なる粒子を添加して重合した芳香族ポリアミド及び/または芳香族ポリイミド（あるいはポリアミド酸）溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する。さらに 3 層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦 1 層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0 0 5 6】次にこのフィルムに磁性層を蒸着あるいは塗布する。磁性層を形成する方法は公知の方法で行うことができるが、磁性層との接着性の改良にフィルム表面を予め紫外線、放射線、放電処理などを行つても良い。

【0 0 5 7】この後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0 0 5 8】更に、この磁性層を形成したフィルムをキュアした後スリットして本発明の磁気記録媒体となる。

【0 0 5 9】

【実施例】本発明の物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

【0 0 6 0】（1）粒子の平均一次粒径、平均粒径
フィルム断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で写真観察し、粒子を検知する。この写真をイメージアナライザーで粒子 1 0 0 個以上について数値処理し、一次粒子あるいは二次粒子と言う観点でそれぞれ数平均径 \bar{D} を求め平均一次粒径、平均粒径とする（平均一次粒径を求める際凝集粒子からサンプリングする場合は確実に一次粒径が検知できるものを選択する。）

$$\bar{D} = \sum D_i / N$$

（ここで、 D_i は粒子の円相当径、 N は粒子数）

但し、積層フィルムについては該当層に相当する部分（最外層のいずれか）にのみ計測する。また、粒子の確認が容易であれば表面走査型電子顕微鏡（SEM）で粒子検知を行つても良い。

【0 0 6 1】（2）単一粒子指数

上記（1）の測定において、一視野における二次粒子（単一粒子を含む）の総個数を A 、このうち単一粒子の個数を B とした時、 (B/A) で定義し 1 0 視野の平均値により求める。

【0 0 6 2】（3）総突起個数

得られたフィルム表面を走査型電子顕微鏡にて、シャドーイング（角度：5 度）をかけた像を観察し、陰影の長さから高さ 5 nm 以上の突起個数をカウントした。これを 1 0 視野において行いその平均値を総突起個数とした。

【0 0 6 3】（4）突起密度及び分布

原子間力顕微鏡（AFM）を使用して 4 0 nm 以上の高

さを有するものを突起として突起の高さ、及びその密度を求めた。なお、4 0 nm 未満の突起密度は $N1 - N2$ にて求められる。

【0 0 6 4】（5）引張りヤング率、伸度

インストロンタイプの引っ張り試験機を用いて測定した。試験片は 1 0 mm 幅で 5 0 mm 長さ、引っ張り速度は 3 0 0 mm/分である。

【0 0 6 5】（6）吸湿率

フィルムを 2 0 0℃で 1 時間乾燥後の絶乾状態の重量を $W0$ とし、該フィルムを 2 0℃、相対湿度 7 5 % 中で 4 8 時間吸湿後の重量を $W1$ として $(W1 - W0) / W0$ に 1 0 0 を乗じた値で吸湿率を表した。

【0 0 6 6】（7）熱収縮率

フィルムを幅 1 0 mm 長さ 3 0 0 mm に切り、両端からそれぞれ 2 5 mm の所に印をつける。次に無張力下で 2 0 0℃のオープン中に 1 0 分間導入し、次式によりもとめる。

【0 0 6 7】（処理前印間距離（2 5 0 mm）－処理後印間距離）／処理前印間距離

（8）電磁変換特性

基材フィルムにグロー処理後連続真空蒸着装置を用いて、支持体層側とは反対側の表面に CoO 膜を蒸着し、磁性層を形成した。次に蒸着層表面にカーボン保護膜、反対面にバックコート層を公知の手段により形成後これらをスリットして得たバンケーキからカセットに組み込み磁気テープを得た。ついで 6 . 5 MHz の正弦波を最適記録電流で記録し、再生出力を標準テープとの差で表した。

【0 0 6 8】（9）耐久性

上記（8）のカセットにおいて、4 0℃、相対湿度 8 0 % の環境下にて 2 0 0 回再生を実施し、出力特性を測定し以下の基準で判断した。

【0 0 6 9】

◎：初期出力特性との差が 0 . 5 dB 未満

○：初期出力特性との差が 0 . 5 dB 以上 1 dB 未満

△：初期出力特性との差が 1 dB 以上 3 dB 未満

×：初期出力特性との差が 3 dB 以上

（1 0）走行性

フィルムを幅 1 / 2 インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機 SFT-7 0 0 型（株）横浜システム研究所製）を使用し、4 0℃、8 0 % RH 雰囲気中で本願発明の面がガイドに対向するように走行させ、5 0 パス目の摩擦係数 $\mu K50$ 、1 0 0 パス目の摩擦係数を $\mu K100$ とし、下記の式より求めた。

$$【0 0 7 0】\mu K = 0 . 7 3 3 1 \log (T2 / T1)$$

ここで $T1$ は入側張力、 $T2$ は出側張力である。ガイド径は 6 mm ϕ であり、ガイド材質はポリオキシメチレン（表面粗さ 2 0 ~ 4 0 nm 程度のもの）巻き付け角は 9 0 度、走行速度は 3 . 3 cm/秒、繰返しストロークは 1 5 cm である。この測定によって得られた $\mu K50 / \mu$

K100 が 0.8 以上、1.2 以下の場合には走行性○、これ以外の場合には×とした。なお、静電気の影響を排除するため各走行時においてはフィルムを除電した。

【0071】以下に実施例に基づいて本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

【0072】粒子分散体の調製

(粒子分散体 0) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 40 nm、 $\sigma = 0.1$)を NMP に溶媒置換し粒子分散体 0 を得た。

【0073】(粒子分散体 1) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 40 nm、 $\sigma = 0.1$)に処理基(最終的に粒子上に残余する有機基)の炭素数 5 のオルガノシリカアルコキシレートとを反応させた(置換率 75%)。ついで、NMP に溶媒置換し粒子分散体 1 を得た。

【0074】(粒子分散体 2) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 40 nm、 $\sigma = 0.1$)に処理基(最終的に粒子上に残余する有機基)の炭素数 9 のオルガノシリカアルコキシレートとを反応させた(置換率 55%)。ついで、NMP に溶媒置換し粒子分散体 2 を得た。

【0075】(粒子分散体 3) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 15 nm、 $\sigma = 0.15$)に処理基(最終的に粒子上に残余する有機基)の炭素数 5 のオルガノシリカアルコキシレートとを反応させた(置換率 70%)。ついで、NMP に溶媒置換し粒子分散体 3 を得た。

【0076】(粒子分散体 4) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 60 nm、 $\sigma = 0.15$)に処理基(最終的に粒子上に残余する有機基)の炭素数 9 のオルガノシリカアルコキシレートとを反応させた(置換率 60%)。ついで、NMP に溶媒置換し粒子分散体 4 を得た。

【0077】(粒子分散体 5) 水系媒体中合成された実質的に単分散のコロイダルシリカ(粒径 30 nm、 $\sigma = 0.1$)に処理基(最終的に粒子上に残余する有機基)の炭素数 7 でアミノ変成されたオルガノシリカアルコキシレートとを反応させた(置換率 65%)。ついで、NMP に溶媒置換し粒子分散体 3 を得た。

【0078】支持体層成分の調製

N-メチルピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分及びジカルボン酸成分は各実施例及び比較例と同じ組成となるよう添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで発生した塩化水素を水酸化リチウムを用い4分の1ずつ添加して中和を行い、ポリマ濃度10重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液に平均粒径150 nm、相対標準偏差0.2の表面疎水処理されたシリカ粒子をNMP中に添加し、48時間超音波分散を行ったあと1.0 μ mのフィルターを用いて濾過して得たシリカスラリーをシリカ濃度がポリマーに対し2wt

%となるように添加後十分攪拌して調製した。

【0079】実施例 1

ポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるように粒子分散体1を添加したN-メチルピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として80モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと、20モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当する2-クロルテフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで発生した塩化水素を水酸化リチウムを用い4分の1ずつ添加して中和を行い、ポリマ濃度10重量%、粘度3000ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。

【0080】このポリマ溶液を1.5 μ mカットのフィルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5 μ mカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2 μ m、2.3 μ mとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれたステンレスベルト上に流延し、180℃の熱風で2分間加熱して溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次にNMPの濃度勾配をつけた水槽内へフィルムを導入して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行ない、テンターで水分の乾燥と熱処理を行なって厚さ4.5 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。この間にフィルム長手方向と幅方向に各々1.2倍、1.35倍延伸を行ない、280℃で1.5分間乾燥と熱処理を行なった後、20℃/秒の速度で徐冷した。

【0081】このフィルムの総突起密度は 2.6×10^4 個/ mm^2 、内高さ40 nm以上のものは 4.1×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は40 nm、単一粒子指数は0.38(ちなみに支持体層における単一粒子指数を求めてみると0.1以下であり、疎水性シリカと言えど分散性は悪いことが判った。)、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ12.2 GPa、13.7 GPa、伸度38%、吸湿率は1.5%、電磁変換特性、耐久性、走行性は良好であるが、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行った時にはやや劣るものであった。

【0082】実施例 2

ポリマーあたりの粒子の含量が1.0wt%となるように粒子分散体2を添加した他は実施例1と同様に重合を完了し、また、実施例1同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ1.8 μ m、2.0 μ mとなるよう積層管にて複合して、以下実施例1と同様に製膜を行って厚さ3.8 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0083】このフィルムの総突起密度は 2.4×10^4 個/ mm^2 、内高さ40 nm以上のものは 9.0×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は40 nm、単一粒子指数は0.26、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ12.2 GPa、13.7 GPa、伸度42

%, 吸湿率は 1.5 %, 走行性は良好であるが、電磁変換特性、耐久性共に実施例 1 のフィルムに比べてやや劣るものであった。また、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行った時にも若干の劣化が認められた。

【0084】実施例 3

ポリマーあたりの粒子の含量が 0.7 wt % となるように粒子分散体 3 を添加した他は実施例 1 と同様に重合を完了し、また、実施例 1 同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ 2.2 μ m、2.3 μ m となるよう積層管にて複合して、以下実施例 1 と同様に製膜を行って厚さ 4.5 μ m の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0085】このフィルムの総突起密度は 5.6×10^6 個/ mm^2 、内高さ 40 nm 以上のものは 3.8×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は 15 nm、単一粒子指数は 0.31、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 12.2 GPa、13.7 GPa、伸度 43 %、吸湿率は 1.5 %、走行性、電磁変換特性、耐久性共に良好であった。特に電磁変換特性は実施例 1 のものよりも良かった。

【0086】実施例 4

ポリマーあたりの粒子の含量が 0.8 wt % となるように粒子分散体 4 を添加した他は実施例 1 と同様に重合を完了し、また、実施例 1 同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ 2.2 μ m、2.3 μ m となるよう積層管にて複合して、以下実施例 1 と同様に製膜を行って厚さ 4.5 μ m の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0087】このフィルムの総突起密度は 8.8×10^6 個/ mm^2 、内高さ 40 nm 以上のものは 4.2×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は 60 nm、単一粒子指数は 0.42、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 12.2 GPa、13.7 GPa、伸度 35 %、吸湿率は 1.5 %、走行性、電磁変換特性は良好であったが、耐久性にはやや劣るものであった。また、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行った時にも若干の劣化が認められた。

【0088】実施例 5

ポリマーあたりの粒子の含量が 0.8 wt % となるように粒子分散体 5 を添加した他は実施例 1 と同様に重合を完了し、また、実施例 1 同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ 1.8 μ m、2.0 μ m となるよう積層管にて複合して、以下実施例 1 と同様に製膜を行って厚さ 3.8 μ m の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0089】このフィルムの総突起密度は 3.8×10^6 個/ mm^2 、内高さ 40 nm 以上のものは 2.8×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は 30 nm、単一粒子指数は 0.47、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 12.2 GPa、13.7 GPa、伸度 43

%, 吸湿率は 1.5 %、電磁変換特性、耐久性、走行性共に優れており、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行っても殆ど劣化は認められなかった。

【0090】実施例 6

N-メチルピロリドン (NMP) に芳香族ジアミン成分として 40 モル%に相当する 2,5-ジメチルパラフェニレンジアミンと、40 モル%に相当する 2,2'-ジメチルビフェニルジアミン (メタトリジン) と 20 モル%に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに 100 モル%に相当するテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。次いでこのポリマー溶液を再沈、洗浄後、粒子分散体 3 を添加した NMP にポリマーを少しずつ溶解して、ポリマーあたりの粒子含有量 2.6 wt %、ポリマ濃度 2 重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。

【0091】一方、芳香族ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン、ジ酸クロリドとしてテレフタル酸クロリドを用い、NMP 中で重合した。なお、重合物が固体状になってからは、二軸の密閉型ニーダーを用いて重合を継続した。こうして得たポリマーを洗浄後 9.8 % 硫酸中に溶解し、鏡面状に磨かれたタンタルベルト上に流延、高温水蒸気雰囲気下にキャスト溶液を等方化後 30 % 硫酸浴、水浴、苛性ソーダ浴、水浴等に導入し脱溶媒及び洗浄を行い定長下に乾燥した。

【0092】次に先の粒子分散体 3 が分散された芳香族ポリアミド溶液を最終的な厚みが 0.05 μ m となるように塗布し、続いて 290 °C のテンター中で長手方向、幅方向それぞれ 1.25 倍、1.25 倍延伸を行った。最終的な積層厚みは塗布層 0.05 μ m、支持体層 4 μ m であった。

【0093】このフィルムの総突起密度は 8.0×10^6 個/ mm^2 、内高さ 40 nm 以上のものは 2.3×10^4 個/ mm^2 、含有粒子の平均一次粒径は 30 nm、単一粒子指数は 0.52、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 14.2 GPa、14.2 GPa、伸度 18 %、吸湿率は 2.8 %、電磁変換特性、耐久性、走行性は良好であり、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行っても良好であった。しかし、支持体層の吸湿率が高いためか耐久性試験において出力強度は良好であるが出力そのものには変動やノイズが見られ、安定性の点において若干の問題のあるものであった。

【0094】実施例 7

ポリマーあたりの粒子の含量が 0.8 wt % となるように粒子分散体 1 を添加した NMP に芳香族ジアミン成分として 50 モル%に相当するオルトトリジンと 50 モル%に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、これに 100 モル%に相当する 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を添加し重合してポリアミド酸溶液を得た。

【0095】このポリマ溶液を 1.5 μ m カットのフィ

ルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液（用いる粒子以外は上記ポリアミド酸溶液と同様に重合した。）は5 μ mカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ6.2 μ m、6.2 μ mとなるよう積層管にて複合して、鏡面上に磨かれたステンレスベルト上に流延し、150℃の熱風で自己保持性を持つまで乾燥し、ベルトから連続的に剥離した。次に420℃のテンターで熱処理を行なった後、20℃/秒の速度で徐冷した。この間にフィルム長手方向と幅方向に各々1.2倍、1.2倍延伸を行ない、20℃/秒の速度で徐冷した。

【0096】このフィルムの総突起密度は3.0 $\times 10^6$ 個/mm²、内高さ40nm以上のものは3.5 $\times 10^6$ 個/mm²、含有粒子の平均一次粒径は40nm、単一粒子指数は0.42、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ4.5GPa、4.5GPa、伸度50%、吸湿率は2.2%、電磁変換特性、走行性は良好であるが、ヤング率が不足していたためか耐久性はやや劣るものであった。

【0097】実施例8

ポリマーあたりの粒子の含量が0.7wt%となるように粒子分散体5及び0.1wt%となるように粒子分散体4を添加した他は実施例1と同様に重合を完了し、また、実施例1と同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ1.5 μ m、1.8 μ mとなるよう積層管にて複合して、以下実施例1と同様に製膜を行って厚さ3.3 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0098】このフィルムの総突起密度は3.7 $\times 10^6$ 個/mm²、内高さ40nm以上のものは3.0 $\times 10^6$ 個/mm²、含有粒子の平均一次粒径は30.5nm、単一粒子指数は0.47、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ12.2GPa、13.7GPa、伸度43%、吸湿率は1.5%、電磁変換特性、耐久性、走行性共に極めて優れており、特に耐久性、走行性は実施例5よりも格段に良化した。また、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行っても全く劣化は認められなかった。

【0099】実施例9

ポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるように粒子分散体5を添加したN-メチルピロリドン（NMP）に芳香族ジアミン成分として40モル%に相当する2,5-ジメチルパラフェニレンジアミンと、40モル%に相当するオルトトリジンと、20モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当するテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで発生した塩化水素を水酸化リチウムを用い4分の1ずつ添加して中和を行い、ポリマ濃度10重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。

【0100】このポリマ溶液を1.5 μ mカットのフィ

ルターを通し、また、別途調製した支持体層成分溶液は5 μ mカットのフィルターを通じた後、最終フィルム厚みとしてそれぞれ1.7 μ m、1.8 μ mとなるよう積層管にて複合して、以下実施例1と同様に製膜し、厚さ3.5 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0101】このフィルムの総突起密度は4.0 $\times 10^6$ 個/mm²、内高さ40nm以上のものは2.5 $\times 10^6$ 個/mm²、含有粒子の平均一次粒径は30nm、単一粒子指数は0.48、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ11.8GPa、13.2GPa、伸度28%、吸湿率は1.9%、蒸着加工性も良好で、電磁変換特性、耐久性、走行性共に優れており、ヘッド回転数を上げて耐久性評価を行っても殆ど劣化は認められなかった。

【0102】比較例1

ポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるように粒子分散体0を添加した他は実施例1と同様に重合を完了し、また、実施例1同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2 μ m、2.3 μ mとなるよう積層管にて複合して、以下実施例1と同様に製膜を行って厚さ4.5 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0103】このフィルムの総突起密度は7.8 $\times 10^6$ 個/mm²、内高さ40nm以上のものは1.8 $\times 10^6$ 個/mm²、単一粒子指数は0.1以下、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ12.2GPa、13.7GPa、伸度35%、吸湿率は1.5%、電磁変換特性、耐久性、走行性共に全く劣るものであった。

【0104】比較例2

粒子分散体0に分散剤としてポリビニルピロリドン（PVP）を粒子あたり15wt%添加して熱処理を行った。次にポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるようにポリビニルピロリドン処理した粒子分散体0を添加した他は実施例1と同様に重合を完了し、また、実施例1同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ2.2 μ m、2.3 μ mとなるよう積層管にて複合して、以下実施例1と同様に製膜を行って厚さ4.5 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0105】このフィルムの総突起密度は1.0 $\times 10^6$ 個/mm²、内高さ40nm以上のものは1.4 $\times 10^6$ 個/mm²、単一粒子指数は0.1以下、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ12.2GPa、13.7GPa、伸度42%、吸湿率は1.5%であった。電磁変換特性、走行性は比較例1に比しやや改善されたが、なお電磁変換特性、耐久性、走行性共に全く劣るものであった。

【0106】比較例3

粒子分散体0に苛性ソーダを添加して熱処理を行った。次にポリマーあたりの粒子の含量が0.8wt%となるように前記イオン処理した粒子分散体0を添加した他は

実施例 1 と同様に重合を完了し、また、実施例 1 同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.3\mu\text{m}$ となるよう積層管にて複合して、以下実施例 1 と同様に製膜を行って厚さ $4.5\mu\text{m}$ の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0107】このフィルムの総突起密度は 1.2×10^4 個/ mm^2 、内高さ 40nm 以上のものは 1.3×10^3 個/ mm^2 、単一粒子指数は 0.1 以下、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 12.2GPa 、 13.7GPa 、伸度 4.2% 、吸湿率は 1.5% であった。電磁変換特性、走行性は比較例 2 に比しやや改善されたが、なお電磁変換特性、耐久性、走行性共に全く劣るものであった。

【0108】比較例 4

ポリマーあたりの粒子の含量が $0.02\text{wt}\%$ となるように粒子分散体 4 を添加した N-メチルピロリドン (NMP) に芳香族ジアミン成分として $80\text{mol}\%$ に相当する 2-クロルバラフェニレンジアミンと、 $20\text{mol}\%$ に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに $100\text{mol}\%$ に相当する 2-クロルテレ

フタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。次いで発生した塩化水素の $1/2$ を水酸化リチウムで、残り $1/2$ を NMP で希釈した有機アミン溶液をそれぞれ一括に添加して中和を行い、ポリマ濃度 $10\text{重量}\%$ 、粘度 3000 ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。次に、実施例 1 同様の方法で本ポリマー層と支持体成分層を最終フィルム厚みとしてそれぞれ $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.3\mu\text{m}$ となるよう積層管にて複合して、以下実施例 1 と同様に製膜を行って厚さ $4.5\mu\text{m}$ の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0109】このフィルムの総突起密度は 8.9×10^3 個/ mm^2 、内高さ 40nm 以上のものは 2.5×10^3 個/ mm^2 、単一粒子指数は 0.1 以下、ヤング率は長手方向、幅方向それぞれ 12.2GPa 、 13.7GPa 、伸度 4.2% 、吸湿率は 1.5% であった。また、電磁変換特性、耐久性、走行性共に全く劣るものであった。

【0110】

【表 1】

	ポリマー	粒子含有量 (重量%)	単一粒子 指数	総突起個数: N1 ($\times 10^4$ 個/ mm^2)	40nm以上の高さの突起 個数($\times 10^4$ 個/ mm^2): N2	N1/N2	電磁変換 特性(dB)	耐久性	走行性
実施例 1	芳香族ポリアミド	0.8	0.98	260	4.1	63	+0.9	◎	○
実施例 2	芳香族ポリアミド	1.0	0.28	240	9.0	27	+0.5	◎	○
実施例 3	芳香族ポリアミド	0.7	0.31	560	3.8	147	+1.8	◎	○
実施例 4	芳香族ポリアミド	0.8	0.42	88	4.2	21	+0.6	○	○
実施例 5	芳香族ポリアミド	0.8	0.47	380	2.8	136	+2.2	◎	○
実施例 6	芳香族ポリアミド	0.6	0.52	800	2.3	348	+3.2	◎	○
実施例 7	芳香族ポリアミド	0.8	0.42	300	3.5	86	+1.8	○	○
実施例 8	芳香族ポリアミド	0.8	0.48	360	3.0	120	+2.2	◎	○
比較例 1	芳香族ポリアミド	0.8	0.1以下	78	18	5.2	-0.5	×	×
比較例 2	芳香族ポリアミド	0.8	0.1以下	100	14	7.1	-0.2	×	○
比較例 3	芳香族ポリアミド	0.8	0.1以下	120	13	9.2	-0.2	×	○
比較例 4	芳香族ポリアミド	0.02	0.1以下	0.89	25	3.6	-0.8	×	×

【0111】

【発明の効果】本発明は、耐熱性、機械特性に優れた芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなるフィルムであり、かつ粒子の分散性を高度に改良し得たので優れた表面性を実現でき、磁気カード、テープ、ディスクなど磁気記録媒体、特にコンピュータ用メモリーなどの高密度磁気記録媒体用途に好適である。また、本発明により得られる優れた表面性は磁気テープとヘッドとの

関係を例えば感熱ヘッドや被記録材と感熱転写用記録材との関係やロールや処理板とフィルムとの関係に置き換えて考慮すれば自明のように光記録媒体、感熱転写用記録材やフレキシブルプリント配線板、コンデンサー、被覆材、高速回転する電気機器の絶縁材、製版材料、写真フィルム、音響振動板、太陽電池用基板等各種用途にも好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/06	K L D		C 0 8 K 9/06	K L D
C 0 8 L 77/10			C 0 8 L 77/10	
79/08	L R B		79/08	L R B
G 1 1 B 5/704			G 1 1 B 5/704	
// B 2 9 K 77:00				
79:00				
B 2 9 L 7:00				